

PAT-NO: JP02000297136A

BEST AVAILABLE COPY

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000297136 A

TITLE: ONE-PART MOISTURE-CURABLE POLYURETHANE COMPOSITION AND ITS PREPARATION

PUBN-DATE: October 24, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWANABE, HISASHI	N/A
ABE, KOJI	N/A
UENO, KAORU	N/A

INT-CL (IPC): C08G018/75, C08G018/10, C09K003/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a one-part moisture-curable polyurethane composition for being excellent in a rapid cure, yellowing resistance, flexibility and extensibility by compounding an isocyanate-terminated urethane prepolymer of specific NCO contents which is obtained by reacting a polycyclic aliphatic diisocyanate with an active hydrogen compound, and a potential curing agent.

SOLUTION: A isocyanate-terminated urethane prepolymer of NCO contents of 0.5-2.8 wt.% is used. As a polycyclic aliphatic diisocyanate, the diisocyanate represented by the formula  $(m)$  and  $(n)$  are each an integer of 1-5) is particularly referable. As a potential curing agent, the agent which generates an amine when the agent is hydrolyzed is desirable, and polyaldimine represented by formula:  $Y-(N=CH-X)_n$  (wherein X is 6-15C aryl; Y is 2-15C and a dihydric or trihydric hydrocarbon or a dihydric or trihydric polyoxyalkylene with a molecular weight of 70-6,000; and  $(n)$  is 2 or 3) is the most desirable.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a one-part moisture-curable polyurethane composition for being excellent in a rapid cure, yellowing resistance, flexibility and extensibility by compounding an isocyanate-terminated urethane prepolymer of specific NCO contents which is obtained by reacting a polycyclic aliphatic diisocyanate with an active hydrogen compound, and a potential curing

agent.

Abstract Text - FPAR (2):

SOLUTION: A isocyanate-terminated urethane prepolymer of NCO contents of 0.5-2.8 wt.% is used. As a polycyclic aliphatic diisocyanate, the diisocyanate represented by the formula ((m) and (n) are each an integer of 1-5) is particularly referable. As a potential curing agent, the agent which generates an amine when the agent is hydrolyzed is desirable, and polyaldimine represented by formula:  $Y-(N=CH-X)_n$  (wherein X is 6-15C aryl; Y is 2-15C and a dihydric or trihydric hydrocarbon or a dihydric or trihydric polyoxyalkylene with a molecular weight of 70-6,000; and (n)) is 2 or 3) is the most desirable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-297136

(P2000-297136A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000.10.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 18/75		C 0 8 G 18/75	Z 4 H 0 1 7
18/10		18/10	4 J 0 3 4
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-77194	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年3月23日 (1999.3.23)	(72) 発明者	川那部 恒 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-30942	(72) 発明者	阿部 孝司 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(32) 優先日	平成11年2月9日 (1999.2.9)	(72) 発明者	上野 薫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液湿気硬化性ポリウレタン組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応によって得られるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、加水分解によりアミンを生じる潜在性硬化剤を用いる。

【効果】硬化に要する時間が短く、塗膜が発泡しにくいのに加えて、柔軟性、伸長性、さらに耐光安定性に優れた硬化物を与える一液湿気硬化性ポリウレタン組成物、該一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を含有してなるシーリング材を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応によって得られるNCO含有率0.5～2.8重量%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を含有することを特徴とする一液湿気硬化性ポリウレタン組成物。

【請求項2】前記多環式脂肪族ジイソシアネートが以下の一般式(I)で表されることを特徴とする請求項1記載の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物。

## 【化1】



(ここでmは1～5, nは1～5のそれぞれ整数を示す。)

【請求項3】前記潜在性硬化剤が、下記一般式(II)で表されるポリアルジミンであることを特徴とする請求項1記載の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物。



(ただし式中Xは炭素数6～15のアリール基を示し、Yは炭素数2～15、かつ2価もしくは3価の炭化水素基、または分子量が70～6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を示す。nは2または3を示す。)

【請求項4】多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応物がNCO含有率0.5～2.8重量%となるように調整したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を混合すること特徴とする一液湿気硬化性ポリウレタン組成物の製造方法。

【請求項5】請求項1～3記載の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を含有することを特徴とする一液シーリング材。

【請求項6】多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応物がNCO含有率0.5～2.8重量%となるように調整したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を混合して得られた一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を用いて製造することを特徴とする一液シーリング材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は建築用、車両用等に好適に用いられる一液湿気硬化性ポリウレタン組成物、該一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を含有してなるシーリング材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ポリウレタン樹脂はゴム弾性、耐寒性、耐久性等の諸物性に優れていることからシーリング材として近年特に利用されている。これらのポリウレタン樹脂の製造法は、ジフェニルメタンジイソ

シアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMMDI)などの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、水素化キシリレンジイソシアネート(水添XDI)、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート(水添MDI)などの脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応によって得られるポリウレタンプレポリマーの末端イソシアネート基が、施工後、大気中の水分で硬化する一液型と、ポリウレタンプレポリマーを含む主剤とポリオール、アミン類を含む硬化剤とを、施工時混合して硬化させる二液型に大別される。

【0003】このうち二液型は、硬化速度の調節が容易であるが、施工時に各成分を計量し、攪拌混合する必要がある。このため、計量、攪拌混合の操作ミスが原因で硬化不良や硬化物物性の低下をきたすことがある。一方、一液型は施工方法は簡単であるが、硬化が遅い、発泡が生じるなどの欠点がある。この欠点を改良する方法として、加水分解によりアミンを生成する潜在性硬化剤を含有する一液湿気硬化性組成物が考案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの組成物において、芳香族ジイソシアネートを用いた場合、太陽光に暴露されることにより徐々に酸化を受け、黄変を生じる。また、芳香族ジイソシアネートを用いたシーリング材は、そのベンゼン環に由来する優れた高凝集力のために柔軟性が低く、伸長時のモジュラスが高いため施工した目地の伸縮時に追従せず、目地を破壊するという問題点を持っている。一方、脂肪族ジイソシアネートを用いた場合は、硬化物の柔軟性が高く、低モジュラスとなるが、反応性が極端に低くなるという問題がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のようなウレタンシーリング材の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応によって得られるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を用いることにより、これらの課題を解決しうることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の(1)～(6)を提供するものである。

(1) 多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応によって得られるNCO含有率(重量基準、以下NCO%と称する)0.5～2.8重量%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を含有することを特徴とする一液湿気硬化性ポリウレタン組成物。

(2) 前記多環式脂肪族ジイソシアネートが以下の一般式(I)で表されることを特徴とする(1)記載の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物。

【0006】

【化2】



(ここで、mは1～5、nは1～5のそれぞれ整数を示す)

(3) 前記潜在性硬化剤が、下記一般式(II)で表されるポリアルジミンであることを特徴とする請求項1記載の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物。

【0007】

$$Y-(N=CH-X)_n \quad (II)$$

(ただし、式中Xは炭素数6～15のアリール基を示し、Yは炭素数2～15、かつ2価もしくは3価の炭化水素基、または分子量が70～6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を示す。nは2または3を示す。)

(4) 多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応物がNCO含有率0.5～2.8重量%となるように調整したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を混合することと特徴とする一液湿気硬化性ポリウレタン組成物の製造方法。

(5) (1)～(3)記載の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を含有することを特徴とする一液シーリング材。

(6) 多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物との反応物がNCO含有率0.5～2.8重量%となるように調整したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、潜在性硬化剤を混合して得られた一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を用いて製造することを特徴とする一液シーリング材の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(多環式脂肪族ジイソシアネート) 本発明において使用する多環式脂肪族ジイソシアネートとは、例えば、2,5(6)-ジイソシアネートメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートエチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートプロピルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートブチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートペンチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2,5(6)-ジイソシアネートエチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2,5(6)-ジイソシアネートプロピルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2,5(6)-ジイソシアネートペンチルビスクロ[2,2,1]ヘプタ

ン、5(6)-ジイソシアネートメチルビスクロ[2,2,2]オクタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートエチルビスクロ[2,2,2]オクタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートプロピルビスクロ[2,2,2]オクタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートブチルビスクロ[2,2,2]オクタン、2-イソシアネートメチル-5(6)-イソシアネートペンチルビスクロ[2,2,2]オクタン、2,5(6)-ジイソシアネートエチルビスクロ[2,2,2]オクタン、2,5(6)-ジイソシアネートプロピルビスクロ[2,2,2]オクタン、2,5(6)-ジイソシアネートブチルビスクロ[2,2,2]オクタン、2,5(6)-ジイソシアネートペンチルビスクロ[2,2,1]オクタン、

【0009】3(4),8(9)-ジイソシアネートメチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4)-イソシアネートメチル-8(9)-イソシアネートエチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4)-イソシアネートメチル-8(9)-イソシアネートプロピルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4)-イソシアネートメチル-8(9)-イソシアネートブチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4)-イソシアネートメチル-8(9)-イソシアネートペンチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4),8(9)-ジイソシアネートエチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4),8(9)-ジイソシアネートプロピルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4),8(9)-ジイソシアネートブチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、3(4),8(9)-ジイソシアネートペンチルトリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン、

【0010】3(4),7(8)-ジイソシアネートメチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4)-イソシアネートメチル-7(8)-イソシアネートエチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4)-イソシアネートメチル-7(8)-イソシアネートプロピルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4)-イソシアネートメチル-7(8)-イソシアネートブチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4)-イソシアネートメチル-7(8)-イソシアネートペンチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4),7(8)-ジイソシアネートエチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4),7(8)-ジイソシアネートプロピルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4),7(8)-ジイソシアネートブチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン、3(4),7(8)-ジイソシアネートペンチルビスクロ[4,3,0<sup>1,6</sup>]ノナン等であり、これら単独またはこれらの混合物である。これらの多環式脂肪族ジイソシアネートの中でも、特に好ましくは一般式

(I)で表される多環式脂肪族ジイソシアネートであり、これら単独またはこれらの混合物である。

【0011】(活性水素化合物)本発明で使用される活性水素化合物とは、例えば、分子末端に2個以上の水酸基を有する化合物で、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、グルコース、ソルビトール、シュクロース、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール1種または2種以上にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の1種または2種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオールおよびテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール等である。

【0012】以上のほか、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールアロパン等あるいはその他の低分子ポリオールの1種または2種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合およびカプロラクトン等の開環重合して得られるポリエステルポリオール。ヒマシ油等の水酸基含有高級脂肪酸エステルも使用できる。更にはポリカーボネートポリオール、1, 2-もしくは1, 4-ポリブタジエンポリオールまたはこれらの水素添加物、アクリルポリオールおよび前記の公知のポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合させて得たポリマーポリオール等も使用できる。

【0013】これら前記活性水素化合物は1種または2種以上を混合して使用できる。また必要に応じ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール、シュクローストリメチロールアロパン、ヘキサントリオール等の低分子多価アルコールを前記ポリオールに混合して使用することもできる。

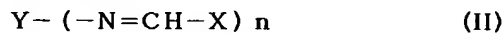
【0014】(イソシアネート末端ウレタンプレポリマー)本発明において使用するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーとは多環式脂肪族ジイソシアネートと活性水素化合物とをイソシアネート末端ウレタンプレポリマーのNCO含有率(以下NCO%と記す)が0.5~2.8wt%になるように反応せしめたものである。本発明のイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの製造方法は、前記多環式脂肪族ジイソシアネートと前記活性水素化合物とを一括してブレンドまたはどちらか一方を先に仕込み他方を後から添加して10~120℃にて1~150時間反応させることにより製造される。反応を

速めるために公知の触媒を添加して反応させ製造してもよい。イソシアネート末端ウレタンプレポリマーのNCO%が0.5wt%以上であると、硬化物の硬度の観点ですぐれ、また、2.8wt%以下であると硬化時の発泡が抑制されたり、硬化物の柔軟性、伸長性に優れたものが得られクラックの発生を防止することができるので好ましい。即ち、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーのNCO%が0.5~2.8%の範囲内であるものがシーリング材用として好ましく、NCO%が0.8~2.6%の範囲がより好ましい。

【0015】(潜在性硬化剤)本発明における潜在性硬化剤とは、例えば、エナミン(英国特許1575666号)、ポリアルジミンあるいはポリケチミン(英国特許1064841号、独国特許3133769号、特開平2-283710号公報、特開平4-279620号公報)、β-ラクタム(特開平2-168号公報)、オキサゾリジン(特開平2-55715号公報)等である。この中で加水分解によりアミンが生成するものが好ましい。

【0016】(ポリアルジミン)特に、特開平4-279620号公報にて開示されている下記一般式(II)で表されるポリアルジミンは、これを潜在性硬化剤として含有する一液湿気硬化性ポリウレタン組成物の硬化性、貯蔵安定性、硬化物物性等の性能バランスが優れ最も好ましい。

【0017】



(但し式中、Xは炭素数6~15のアリール基を示す。Yは炭素数2~15、かつ2価もしくは3価の炭化水素基、または分子量が70~6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を示す。nは2または3を示す。)上記一般式(II)で表されるポリアルジミンは、以下に詳述するアミンとアルデヒドとをトルエンまたはキシレン等の溶剤を用いて、酸触媒下にて共沸による脱水反応を行い水滴分離器内への水分の留出が停止するまで反応を続行して得られるものである。上記のアミンとアルデヒドとの割合はアミン当量に対してアルデヒド1~2当量が好ましい。2価もしくは3価の炭化水素基、または2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基の2価、3価とはNと結合する炭素が2級、または3級炭素である置換基であることを示している。

【0018】一般式(II)で表されるポリアルジミンの製造に使用されるアミンとしては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノアロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 5(6)-ジアミノメチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、ジアミノシクロヘキサン、3

(4), 8(9)-ジアミノメチルトリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカン等の脂環族ジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、キシレンジアミン、フェニレンジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4または2, 6-ジアミン等の芳香族ジアミン、水、エチレングリコール、プロピレングリコール等にプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加重合して得たポリオキシアルキレングリコール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレンジアミン等のジアミンおよび

1, 3, 5-トリシアミノメチルベンゼン、1, 3, 5-トリシアミノメチルシクロヘキサンのトリアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン等にプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加重合して得たポリオキシアルキレントリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレントリアミン等のトリアミン等がある。

【0019】また、上記アミンと反応させるアルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-プロピルベンズアルデヒド、4-ブチルベンズアルデヒド、2, 4-ジメチルベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒド、p-アニスアルデヒド、p-エトキシベンズアルデヒド等がある。

【0020】一般式(II)で表されるポリアルジミンについて詳細に説明する。一般式(II)中Yは炭素数2~15の炭化水素基又は分子量が70~6000のポリオキシアルキレン基を示し、Xは炭素数6~15のアリール基を示し、nは2又は3を示し、Xは互いに同じでも異なってもよい。Yは炭素数2~15の炭化水素基、または分子量が70~6000のポリオキシアルキレンを示す。炭化水素基としては以下のものが挙げられる。アルキル基としては直鎖状の炭素数が4~8、分岐状の炭素数が4~10の等炭化水素基が挙げられる。シクロアルキル基としては1~3のシクロ環を有するものが使用でき、1つのシクロ環の炭素数は5~12のものが好ましい。更にシクロ環は置換基を有するものでも良い。置換基としては、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基等が好ましい。アリール基としてはフェニル、及び置換フェニル基がある。置換基数は1~3である。置換基としては炭素数が1~9のアルキル基等が挙げられる。n=2の場合の分子量が70~6000のポリオキシアルキレンとしては以下のものが挙げられる。

【0021】水、又は二価アルコールにプロピレンオキシド、エチレンオキシド等を付加重合する等の方法で得たポリオキシアルキレングリコール類から誘導される基がある。二価アルコールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。n=3の場合の分子量が70~6000のポリオキシアルキ

レンとしては以下のものが挙げられる。三価アルコールにプロピレンオキシド、エチレンオキシド等を付加重合する等の方法で得たポリオキシアルキレングリコール類から誘導される基がある。三価アルコールとしては例えばグリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0022】Xは炭素数6~15のアリール基を示す。Xで示すアリール基としては、フェニル基及び1以上の置換基で置換された置換フェニル基がある。置換基としては炭素数が1~9のアルキル基、炭素数が1~9のアルコキシ基等が好ましい。上記アリール基の置換基数としては1~3のものが好ましい。Xで示すアリール基の具体例としては例えばフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基等が好ましい。また、Xは1分子中で異なっても、同一でも良い。

【0023】一般式(II)で表されるポリアルジミンは、ポリアミンとアルデヒドとを反応させる等により製造することができる。ポリアルジミンの製造方法としては、次の様なものが好ましい。例えば下記のポリアミンと下記のアルデヒドとをトルエンまたはキシレン等の溶剤中で、酸触媒下にて加熱して共沸による脱水反応を行なう。水滴分離器内において水分の留出が停止するまで反応を続行することにより、ポリアルジミンが得られる。上記のポリアミンと上記のアルデヒドとの混合割合はアミン1当量に対してアルデヒド1~2当量が適当である。反応は通常数時間で終了する。反応終了後、反応混合物を減圧にする等の方法でアルデヒド、溶媒等を除去して、ポリアルジミンを得ることができる。

【0024】(アルジミン製造用ポリアミン) 本発明のアルジミンの合成に用いられるポリアミンはとして以下のものが挙げられる。n=2の場合、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの2, 5-又は2, 6-ジアミノメチルシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカン等の脂環族ジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-又は2, 6-ジアミン等の芳香族ジアミン、水、エチレングリコール、プロピレングリコール等にプロピレンオキシド及び/又はエチレンオキシドを付加重合して得たポリオキシアルキレングリコール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレンジアミン等のジア

ミン等が挙げられる。

【0025】 $n=3$ の場合、1, 3, 5-トリス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族トリアミン、1, 3, 5-トリス(アミノメチル)ベンゼン等の芳香族トリアミン、トリアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン等にプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドを付加重合して得たポリオキシアルキレントリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換してえられるポリオキシアルキレントリアミン等のトリアミン等が挙げられる。この中でも特にエチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 5-又は2, 6-ジアミノメチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、キシリレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-又は2, 6-ジアミン、1, 3, 5-トリス(アミノメチル)シクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[5, 2, 1, 02, 6]デカン、ポリオキシアルキレントリアミン等の融点50℃以下の低融点ポリアミンが好ましい。

【0026】(アルジミン製造用アルデヒド)また、上記ポリアミンと反応させるアルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-プロピルベンズアルデヒド、4-ブチルベンズアルデヒド、2, 4-ジメチルベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒド、p-アニスアルデヒド、p-エトキシベンズアルデヒド等がある。

【0027】(アルジミン製造用酸)アルジミンを合成できるものであればいずれでもよいが蟻酸等の有機酸が挙げられる。

【0028】(一液湿気硬化性ポリウレタン組成物)本発明において、一液湿気硬化性ポリウレタン組成物とは潜在性硬化剤とイソシアネート末端ウレタンプレポリマーとを含有するものである。用いられる潜在性硬化剤は加水分解によりアミンが生成するものが好ましい。前記潜在性硬化剤と前記イソシアネート末端ウレタンプレポリマーは、潜在性硬化剤が加水分解して生ずるアミンの場合、そのアミンのアミノ基の数とイソシアネート末端ウレタンプレポリマーに含まれるイソシアネート基の数との比(アミノ基の数/イソシアネート基の数)が0.5~2.0、好ましくは0.7~1.5となる割合に配合する。本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物の製造方法は、前記イソシアネート末端ウレタンプレポリマーと前記潜在性硬化剤とを単に混合またはその他の公知の攪拌および混練装置で充分混合させることにより製造される。本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物は、例えば、建築用あるいは車両用の一液シーリ

ング材として有用に用いられる。

【0029】(一液シーリング材の添加剤)本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物は一液シーリング材の使用目的に応じて後記のチクソ性付与剤、充填剤、可塑剤、その他の助剤を添加して使用することも可能である。チクソ性付与剤としては、例えば、コロイダルシリカ、脂肪酸アミドワックス、ステアリン酸アルミニウム、表面処理ベントナイト、ポリエチレン短繊維、フェノール樹脂短繊維等があり、配合物中3~10重量%の範囲で使用する。充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化カルシウム、タルク、クレー、硫酸アルミニウム、カオリン、ゼオライト、珪藻土、カーボンブラック、塩化ビニルペーストレジン、ガラスバルーン、フェノール樹脂バルーン、塩化ビニリデン樹脂バルーン等があり、配合中5~50重量%の範囲で使用する。

【0030】可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジラウリルフタレート(DLP)、ブチルベンジルフタレート(BBP)、ジオクチルアジベート(DOA)、ジイソデシルアジベート(DIDA)、トリオクチルホスフェート(TOP)等およびポリエステル、ウレタン化ポリエーテル等のオリゴマー可塑剤があり、配合物中1~50重量%の範囲で使用する。前記各成分の他に溶剤(芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、石油系溶剤類、エステル類、ケトン類、エーテルエステル類等)、接着付与剤(シランカップラー、チタンカップラー、アルミニウムカップラー等)、沈降防止剤、安定剤、着色剤(顔料、染料等)、消泡剤等を必要に応じて使用しても良い。前記のような充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、その他の助剤等必要な添加物を配合して一液シーリング材を製造する方法は、特に制限はなく、単に混合したり、その他の公知の方法で、例えば、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、その他の助剤等必要な添加物をプラネタリミキサーまたはディゾルバーなどの混合機を用いて攪拌混合した後、前記イソシアネート末端ウレタンプレポリマーおよび前記加水分解によりアミンを生じる潜在性硬化剤を加えて充分混合することもできる。この場合、注意すべき点としては、各種添加物の水分含有率が高い時は、予め脱水を施すか、またはゼオライト等の脱水剤を添加するのが適当である。このようにして得られた一液湿気硬化性ポリウレタン組成物は窒素雰囲気中にて密閉缶に詰めて貯蔵する。

【0031】

【実施例】以下に実施例と比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また本発明では特に断らない限り「%」等は重量基準を示す。

〈試験方法〉100%伸長時のモジュラス、引張強度、破断伸度は、厚さ2mmのシートをJISK-6301

により測定した。すなわち硬化性組成物を23℃、相対湿度50%中で7日間硬化させ、この試料を更に50℃中に7日間放置したときの100%モジュラス、引張強度、破断伸度を測定した。硬化性は硬化性組成物が指触にて23℃、相対湿度50%中でタックフリーとなるまでの時間を調べた。硬化時の発泡の有無は硬化性組成物が23℃、相対湿度50%中で7日間経過した時点で目視にて観察した。

【0032】(ポリアルジミンの合成) 攪拌機、温度計、滴下ロートおよび水分分離機を備えた反応容器に、2, 5-異性体約60%、2, 6-異性体約40%の混合物であるジアミノメチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン167.6g、ギ酸0.1gおよびトルエン544.0gを入れ窒素気流下で室温にて混合した。約10分後、滴下ロートよりベンズアルデヒド288.3gを約30分間で滴下した。さらに昇温すると約90℃で還流が開始し、水分分離機内に水の留出が認められた。続いて還流しながら水の留出が停止するまで約6時間反応を続けた。留去した水は39.2gであった。次に外温を150℃に設定した。続いて、真空ポンプで133Paまで減圧し、トルエンおよび未反応のベンズアルデヒドを留去した。留去後得られた反応物(A-1)は356.9gであった。ジアルジミン(A-1)はアミン価337mg KOH/gであり、室温にて淡黄色液体であった。

【0033】(実施例1) 1リットルのセバブルフラスコに窒素フローしながら106.3gの2, 5(6)-ジイソシアネートメチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン(別名: ノルボルナンジイソシアネートメチル(以下NBDIと略す)コスモネートNBDI三井化学(株)製)を仕込み、ここに627.7gのDiol-3000(平均分子量3000のポリオキシプロピレングリコール、三井化学(株)製)および265.0gのMN-4000(平均分子量4000のポリオキシプロピレントリオール、三井化学(株)製)を徐々に加え、80℃に加熱、攪拌しながら100℃に昇温し、10時間反応することにより反応を完結させ、NCO%=1.6%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(P-1)を得た。2リットルのセバブルフラスコに窒素フローしながらウレタンプレポリマー(P-1)850g、ジアルジミン(A-1)50gおよびキシレン100gを加え、常温、減圧下で30分攪拌混合し、本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-1)を得た。この一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-1)は表-1に示すように、良好な硬化性を示し、発泡は生じなかった。また、低モジュラス、引張強度、伸び等の機械物性にも優れていた。

【0034】(実施例2) 実施例1においてNBDIを126.8g、Diol-3000を613.3g、MN-4000を259.9gとした以外は実施例1と同

様にしてNCO%=2.5%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(P-2)を得た。実施例1においてウレタンプレポリマー(P-2)を825g、ジアルジミン(A-1)を75gとした以外は実施例1と同様にして、本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-2)を得た。この一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-2)は表-1に示すように、良好な硬化性を示し、発泡は生じなかった。また、低モジュラス、引張強度、伸び等の機械物性にも優れていた。

【0035】(実施例3) 1リットルのセバブルフラスコに窒素フローしながら119.6gの2, 5(6)-ジイソシアネートエチル[2, 2, 1]ヘプタン(ノルボルナンジイソシアネートエチル)を仕込み、ここに618.3gのDiol-3000および262.1gのMN-4000を徐々に加え、80℃に加熱、攪拌しながら100℃に昇温し、10時間反応することにより反応を完結させ、NCO%=1.6%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(P-3)を得た。実施例1においてウレタンプレポリマーをP-3とした以外は実施例1と同様にして、本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-3)を得た。この一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-3)は表-1に示すように、良好な硬化性を示し、発泡は生じなかった。また、低モジュラス、引張強度、伸び等の機械物性にも優れていた。

【0036】(比較例1) 1リットルのセバブルフラスコに窒素フローしながら114.1gのIPDI(ヒュルスジャパン(株)製)を仕込み、ここに622.2gのDiol-3000および263.7gのMN-4000を徐々に加え、80℃に加熱、攪拌しながら100℃に昇温し、10時間反応することにより反応を完結させ、NCO%=1.6%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(P-4)を得た。実施例1においてウレタンプレポリマーをP-4とした以外は実施例1と同様にして、一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-4)を得た。この一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-4)は表-1に示すように、硬化性が極端に低いものであった。また、伸びが低い傾向が見られた。

【0037】(比較例2) 1リットルのセバブルフラスコに窒素フローしながら90.9gのコスモネートT-100(2, 4体含有量100%のトリレンジイソシアネート、三井化学(株)製)を仕込み、ここに638.5gのDiol-3000および270.6gのMN-4000を徐々に加え、80℃に加熱、攪拌しながら100℃に昇温し、10時間反応することにより反応を完結させ、NCO%=1.6%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(P-5)を得た。前述のウレタンプレポリマー(P-5)をそのまま一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-5)とした。この一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-5)は表-1に示す

ように、発泡を生じ、硬化物はモジュラスが高く、伸びが低い傾向が見られた。

【0038】(比較例3) 実施例1においてNBDIを149.6g、Diol-3000を597.3g、MN-4000を253.1gとした以外は実施例1と同様にしてNCO%=3.5%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(P-6)を得た。実施例1においてウレタンプレポリマー(P-6)を799g、ジアルジ \*

\*ミン(A-1)を101gとした以外は実施例1と同様にして、本発明の一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-6)を得た。この一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-6)は表-1に示すように、硬化物はモジュラスが高く、伸びが低い傾向が見られた。

【0039】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
タックフリータイム/時間	40	35	40	>72	30	30
硬化物物性						
100%モジュラス/(kgf/cm <sup>2</sup> )	4	6	4	4	14	9
引張強度/(kgf/cm <sup>2</sup> )	45	68	40	30	38	42
破断時伸度(%)	1320	1000	1260	640	500	620
発泡の有無	無	←	←	←	有	無

【0040】(応用例実施例)

〈試験方法〉100%伸長時のモジュラス、引張強度、破断伸度、硬化性、発泡の有無は実施例と同様の方法で行った。耐光性は物性評価用のシートをサンシャインウェザオメーター250時間照射後、表面の黄変の度合いを観察した。

【0041】(応用例1) 2リットルのプラネタリーミキサーにジオクチルフタレート155g、炭酸カルシウム255g、酸化チタン55g、および耐候安定剤(イルガノックス1010、日本チバガイギー(株)製)5gを装入し、常温にて20分混練し、続いて100℃にて混練しながら減圧下にて1時間脱水を行なった。次に実施例1で得られた一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-1)400gを装入し、常温にて20分混練した。さらに、チクソ性付与剤(アエロジル#R-972、日本アエロジル(株)製)70g、キシレン60gを加え、常温、減圧下で20分攪拌混合し、本発明の一液シーリング材(S-1)を得た。この一液シーリング材(S-1)は表-2に示すように、良好な硬化性を示す

20※し、発泡は見られなかった。また、低モジュラス、引張強度、伸び等の機械物性にも優れていた。さらにはサンシャインウェザオメーター250時間照射後においても表面の黄変は認められなかった。

【0042】(応用比較例1) 2リットルのプラネタリーミキサーにフタル酸ジオクチル195g、炭酸カルシウム255g、酸化チタン55g、およびイルガノックス1010を5g装入し、常温にて20分混練し、続いて100℃にて混練しながら減圧下にて1時間脱水を行なった。次に比較例2で得られた一液湿気硬化性ポリウレタン組成物(R-5)320gを装入し、常温にて20分混練した。さらに、アエロジル#R-972を70g、キシレン100gを加え、常温、減圧下で20分攪拌混合し、一液シーリング材(S-2)を得た。この一液シーリング材(S-2)は表-2に示すように、発泡が見られた。さらにはサンシャインウェザオメーター250時間照射後において、表面に黄変が認められた。

【0043】

【表2】

表-2

	応用例1	比較応用例1
タックフリータイム/時間	8	6
硬化物物性		
100%モジュラス/(kgf/cm <sup>2</sup> )	2	4
引張強度/(kgf/cm <sup>2</sup> )	26	30
破断時伸度(%)	1320	800
発泡の有無	無	有
表面の黄変	無	有

【0044】

【発明の効果】本発明のポリウレタン組成物は多環式脂肪族ジイソシアネートからなるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー並びに潜在性硬化剤を含有していること★50

★とから、空気中の水分と速やかに反応硬化して耐黄変性および柔軟性、伸長性に優れた一液湿気硬化性ポリウレタン組成物を提供できるので、作業性に優れた一液シーリング材として好適なものが得られる。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA04 AA31 AB04 AB05 AC05  
AC19 AD05 AE03 AE05  
4J034 CA03 CA04 CA05 CA14 CA15  
CA24 CB03 CB04 CB05 CB07  
CC03 CC12 DA01 DB07 HA01  
HA07 HA11 HC22 HC64 KB02  
RA10 RA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

---

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.